

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **02-292040**(43)Date of publication of application : **03.12.1990**

(51)Int.Cl.

**B32B 27/34
B29C 47/06
// B32B 27/40
B29K 75:00
B29K 77:00
B29L 9:00**(21)Application number : **02-029738**(71)Applicant : **B F GOODRICH CO:THE**(22)Date of filing : **13.02.1990**(72)Inventor : **HALL DALE RITCHEY**

(30)Priority

Priority number : **89 309281** Priority date : **10.02.1989** Priority country : **US****(54) POLYAMIDE LAMINATE ON THERMOPLASTIC POLYURETHANE**

(57)Abstract:

PURPOSE: To strongly bond a polyamide layer on a thermoplastic polyurethane without using solvents, softening agents or adhesives by incorporating the thermoplastic polyurethane completely bonded on a polyamide multipolymer layer, disrupting the crystalline structure of the multipolymer and incorporating three kinds of polyamide precursors with a m.p. of the multipolymer of a specified temp.

CONSTITUTION: A thermoplastic polyurethane(TPU) is prepd. by addition polymn. of e.g. a polyester or a polyether with an isocyanate. A product is a laminate contg. a thermoplastic polyurethane directly bonded on a polyamide mixture or a polyamide multipolymer with a m.p. of 140-190° C and a disrupted crystalline structure without modifying surfaces of both polymers. This product is prepd. by bonding together unmodified surfaces of the polyamide mixture or the polyamide multipolymer with a m.p. of 140-190° C and the TPU under a sufficient pressure for forming adhesion in the absence of a surface modifier.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平2-292040

⑪ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)12月3日

B 32 B 27/34
 B 29 C 47/06
 // B 32 B 27/40
 B 29 K 75:00
 77:00
 B 29 L 9:00

7016-4F
 7425-4F
 7016-4F

4F

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑭ 発明の名称 熱可塑性ポリウレタン上のポリアミドラミネート

⑯ 特 願 平2-29738

⑰ 出 願 平2(1990)2月13日

優先権主張 ⑱ 1989年2月10日 ⑲ 米国(US) ⑳ 309281

㉑ 発 明 者 デイル リツチエイ アメリカ合衆国, オハイオ 44012, エイボン レイク,
 ホール グレンビュー ドライブ 135
 ㉒ 出 願 人 ザ ビー. エフ. グッ アメリカ合衆国, ニューヨーク 10172, ニューヨーク,
 ドリツチ カンパニー パーク アベニュー 280
 ㉓ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外3名

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称

熱可塑性ポリウレタン上のポリアミ
 ドラミネート

2. 特許請求の範囲

1. 両面に熱可塑性ポリウレタン及びポリアミ
 ドの有利な特徴を与えるラミネートであって、
 ポリアミドマルチポリマーの層に完全に接着し
 た熱可塑性ポリウレタンの層を含んでなり、

前記ポリアミドマルチポリマーがマルチポリマ
 ーの結晶構造が破壊され、マルチポリマーの融点
 が140～190℃にあるような少なくとも3種のポリ
 アミド前駆体を含むラミネート。

2. ポリアミドマルチポリマー用のポリアミド
 前駆体がナイロン6、ナイロン6・6、ナイロン
 6・10、ナイロン6・12、及びナイロン12用の前
 駆体より選ばれる、請求項1記載のラミネート。

3. 前記ポリアミドマルチポリマー及び前記熱
 可塑性ポリウレタンが改良された表面を有し及び
 強い接着をおこすに十分な圧力下で接着される、

請求項1記載のラミネート。

4. ポリアミドマルチポリマーの層に完全に接
 着した熱可塑性ポリウレタンの層を含んでなるラ
 ミネートの形成方法であって、いずれかのポリマ
 ーの融点以上の温度及び完全な接着を形成するに
 十分な圧力において140～190℃の融点を有する
 ポリアミドマルチポリマーの層及び熱可塑性ポリ
 ウレタンの層(前記熱可塑性ポリウレタン及び前
 記ポリアミドマルチポリマーの層は改良されてい
 ない)を接着することを含んでなる方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリアミドの望ましい特性を熱可塑性
 ポリウレタンの望ましい特性と組み合わせるため熱
 可塑性ポリウレタン上にポリアミドの粘着性ラミ
 ネートを製造することに関する。

熱可塑性ポリウレタン(TPU)は公知であり工業
 上広く用いられている。それはポリオール、例え
 ばポリエステルもしくはポリエーテルによるイソ
 シアネート、例えばトリレンジイソシアネート(TDI)
 もしくはジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)

の付加重合により製造される。熱可塑性ポリウレタンはすぐれた耐磨耗性及び靱性を示すことが公知であるが、芳香族燃料及び溶剤に対する抵抗性が低い。

ナイロンとして通常公知であるポリアミドは、いわゆる「AABB」ポリマーとなるジアミンと二塩基酸の、又はいわゆる「AB」ポリマーとなるアミノ酸の縮合ポリマーである。これはまた、「AB」ポリマーを形成する環式ラクタム、例えばカプロラクタムもしくは2-ピロリジノンの付加重合より得られる。1930年台後半のデュポン社によるナイロン6・6の工業生産及びその後の成功は公知である。

ナイロンの命名法は用いたモノマー中の炭素原子の数を示す数を用いることを含む。AABBポリマーにおいて、2つの数が用いられ、第1はジアミン内の炭素原子の数を表わし、第2は二塩基酸内の直鎖炭素原子の数を表わしている。例えば、ナイロン6・8はヘキサメチレンジアミン及びアジピン酸より製造され、ナイロン6・10はヘキサメ

チレンジアミン及びセバシン酸より製造される。同様に、ABポリマーは1つの数のみを用いて識別され、この数字は炭素原子の数を表わしている。例えば、ポリ(カプロラクタム)はナイロン6として公知であり、ポリ(ω -アミノウンデカノン酸)はナイロン11として公知である。環構造の場合、通常の命名法は文字を用いることであり、例えば環状ジアミンピペラジンは「Pip」とされ、環状二塩基酸テレフタル酸は「T」とされる。典型的なナイロン中間体及びその表示はKirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology、3版、18巻(以後「Kirk-Othmer」と呼ぶ)、1982年、330頁の表1にみられる。

ナイロンはその対称的性質及び水素結合の有効性のため結晶特性を示す。この結晶特性はナイロンに一般的に得られ、靱性、剛性、硬度並びに芳香族燃料及び溶剤に対する耐性を含む。

ポリアミドの結晶特性はTPU及び他の同様の物質へのポリアミドの直接結合を全く困難にする。Chenの米国特許第3,489,631号はポリウレタン

をナイロンへしっかりと接着する方法を開示しているが、Chenはナイロンを軟化する溶剤、例えばレソルシノール、及びビニルピロリドンの如くポリウレタンを用いている。

同様に、Epsteinの米国特許第3,300,370号はポリウレタンをナイロンへしっかりと接着する方法を開示しているが、Epsteinもラミネートの両方の層に溶剤-軟化剤を用いている。Epsteinは軟化剤として作用させるためクレソールとテトラヒドロフランの如く化合物の混合物を用いている。

TPU特性をナイロンへ混入する他の公知の方法は目の荒いナイロンをTPUで封入することである。しかし、この方法は細断することより容易に示されるように固く接着しない。またこの方法はナイロン層を含み、それによりその望ましい特性、例えばある種の溶剤に対する耐性の開発が妨げられる欠点を有する。

従って、溶剤、軟化剤又は接着剤を用いずに熱可塑性ポリウレタンの層にポリアミドの層を固く接着する方法を提供することが本発明の目的で

ある。

また、TPU内にポリアミドの全体を封入しないで(溶剤耐性は有効に用いられない)TPUの層にポリアミドの層を固く接着する方法を提供することが本発明の目的である。

また、ポリアミド面がTPUの透過性を実質的に低下させるスチレン及び他の溶剤に対し透過性を有するポリアミド層及びTPU層を有する積層体を提供することが本発明の目的である。

本発明の生成物は、いずれのポリマーの表面を改良しないで140~190℃の融点及び分裂した結晶構造を有するポリアミド混合物又はポリアミドマルチポリマーへ直接接着した熱可塑性ポリウレタンを含んでなるラミネートである。

この生成物は、表面改良剤の非存在下接着を形成するに十分な圧力において140~190℃の融点を有するポリアミド混合物又はポリアミドマルチポリマー及びTPUの未改良表面を共に接着することにより製造される。

ポリアミドの結晶度及び融点はアミド結合の間

の強い極性力に関係している。結晶性の破壊及び融点の低下は多くの方法により達成される。ポリマーの鎖長が不変でない場合、融点は低下する。例えば、ナイロン6・6は255℃で融解し、ナイロン6は218℃で及びナイロン6・12は212℃で融解する。またKirk-Othmerの344頁の表4に示されているように、 α -側置換基は融点を低下させることは公知である。同様に、Kirk-Othmerの345頁に示されているように、アミド結合の窒素原子上の α -側置換基は側不規則を生じ、水素結合を除去する。ポリアミドにおける α -側置換基の使用はポリアミドの溶剤耐性に著しい悪影響を有するが、主鎖の規則性を低下させるマルチ重合も融点を低下させる。

結晶質ポリアミドは明かに芳香族溶剤、例えばスチレンに対し最良の耐性を示す。破壊した結晶状態においてさえ、ポリアミドはTPUより良好な耐性を示す。マルチ重合に加え、結晶性は異なるポリアミドの混合物をそれぞれの融点以上に加熱し、次いで冷却し、ポリアミド混合物を形成す

ることにより破壊される。一方、結晶質ポリアミドはTPU及び他のポリマーに接着することが困難であり、融点の低下、すなわち140~190℃により示されるような破壊した結晶質状態はTPUに強く接着しポリアミド-TPU積層体を形成する。

本発明に好ましい熱可塑性ポリウレタン(TPU)はSchollenbergerの米国特許第2,871,718号に開示された方法により製造される。好ましい反応体は1000~1100の分子量を有するポリ(テトラメチレンアジペートグリコール)、1,4-ブタンジオール、及びジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)であるが、当業者は他の物質もTPUの製造において有効であることが容易にわかるであろう。得られるTPUを粉碎してもよく及び60℃で少なくとも72時間熟成させてもよい。好ましいTPUは以下の物理特性を示す。ASTM D-792に従い約1.25の比重；ASTM D-2240-68に従いA/95、D/48のデュロメーター硬度；D-412-68に従い約8550psiの極限引張強さ；ASTM D-412-68に従い

約4900psiの300%伸びにおけるモジュラス；ASTM D-412-68に従い約410%の極限伸び率；ASTM D-624に従い約600 lbs/inchのグレイブス(Grave's)引裂強さ；及びASTM D-746に従い約-81°Fの低温脆化温度。

例1

「Elvamide」8061、正式には「Zytel」63、デュポンの生成物、はナイロン6/6・6/6・10ターポリマーであると考えられている。デュポン物理データによると「Elvamide」8061は145~160℃の融点を有している。12ミルの層までの測定できない薄い層から変化した「Elvamide」8061の層を上記好ましいTPUの16ミル(0.4mm)の層と共に押出した。この押出しは、Killion多層結合アダプター及び6インチの幅のシートダイを取り付けた2つの実験室Killion押出機により多層共押出しする前に粒状TPU及び粒状「Elvamide」8061を105℃で2時間乾燥することにより行った。TPUは直径1インチの押出機より供給され、「Elvamide」8061は1.25インチ押出機より供給さ

れた。各押出機の直径に対する長さの比は24:1であり、各々には3:1圧縮スクリーンが取り付けられていた。ポリアミド押出機のゾーン温度は以下のとおりであった。後部温度、315°F；中間温度、333°F；前部温度、333°F；アダプター温度、344°F；結合アダプター温度、356°F；フィルムダイ温度、344°F；及び融解温度、360°F。ポリアミド押出機のゾーン圧力は、後部圧力、151psi；融解圧力、1051psiであった。スクリーンRPNは種々の厚さのポリアミド層を得るため変えた。TPU押出機のゾーン温度は：後部温度、325°F；中間温度、335°F；前部温度、335°F；アダプター温度、334°F；結合アダプター温度、356°F；フィルムダイ温度、344°F；及び融解温度、349°Fであった。TPU押出機内の融解圧力は1348psiでありスクリーンは16rpmで変った。二層押出品を水冷した直径6インチのクロームプレート上で冷却し、貯蔵用に巻き取った。

例2

スチレン透過性をテストするためASTM D 814に

従い例1で用いたTPUのサンプルをテストした。簡単に、テストサンプルをその一面を周囲温度において28日間液体スチレンに暴露した。定常状態の透過性は $500 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 、 $1300 \text{ g} \cdot \text{mm} / 100 \text{ in}^2 \cdot 24\text{hr}$ 又は $20,000 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ で測定した。

例3

上記例1で製造した16ミルのTPU上に共押出した8ミルの「Elvamide」8061のラミネートをASTM D814に従いテストした場合、スチレンに300時間暴露した後も透過を示さなかった。

例4

例1の方法に従い測定できない薄い層の「Elvamide」8061をTPU上に共押出して、ASTM D814に従いテストした場合、ラミネートのTPUサイドがいくらか膨潤したにもかかわらず $50 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ のスチレン透過性がみられた。

例5

例1で製造したラミネート中の好ましいTPUに対する「Elvamide」8061（融点約150℃）の間

TPU上に共押出しし、接着強さを例5に記載の同じ方法でテストした。層を分離するために必要な力は1ポンド/インチ未満であった。

例8

105℃の融点を有するナイロン6/6・6/6・10/6・12のターポリマーを例1と同じ方法で好ましいTPU上に共押出しし、接着強さを例5に記載の同じ方法でテストした。20ポンド/インチの力においてラミネートの層ははがれなかった。

例9

得られるポリアミドの融点が140~190℃であるよう少なくとも3種のポリアミド前駆体を含むポリアミドマルチポリマーを製造した。このポリアミドマルチポリマーはその製造に用いたあらゆるコポリマーの結晶質ホモポリマーが示すよりも低いスチレンに対する透過性を示す。1ミルより厚いポリアミドの層がTPU上に形成されるよう例1と同じ条件下でポリアミドを好ましい又は他のTPUと共に共押出しする。

こうして形成されたラミネートのポリアミド側

の接着の強さを測定するため、幅1インチ×長さ8インチのラミネートのストリップを切断し、空気圧グリップ及び200ポンド負荷セルを用いるTensometer 10引張テスト機での剝離テストを行った。ストリップの各端の最初の1インチを手ではがし、Tensometerのグリップ上にのせた。次いで末端を20インチ/minの速度でストリップの残りの6インチ上に引き離し、その間得られる力をポンド/インチで測定した。平均の力を記録した。ラミネートは20ポンド/インチの力でもはがれなかった。

例6

比較のため、約218℃の融点を有するナイロン6の層を例1と同じ方法で好ましいTPU上に共押出しし、接着強さを例5に記載の同じ方法でテストした。このラミネートは1ポンド/インチ未満の力ではがれた。

例7

同じ比較のため、約200℃の融点を有するナイロン6/6・6の層を例1と同じ方法で好ましい

のスチレン透過性をASTM D814に従いテストした場合、この透過性は好ましいTPUについて測定した $500 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ よりかなり低かった。

共押出しにより形成されたラミネートの接着強さを例5に記載の同じ180℃剝離テストにより測定した場合、ラミネートの層をはがすため20ポンド/インチ以上の力が必要である。

特許出願人

ザ ビー、エフ、グッドリッチ カンパニー

特許出願代理人

弁理士 青 木 朗

弁理士 石 田 敬

弁理士 山 口 昭 之

弁理士 西 山 雅 也

手 続 補 正 書 (方式)

平成2年6月 12 日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第29738号

2. 発明の名称

熱可塑性ポリウレタン上のポリアミドラミネート

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ザ ビー・エフ・グッドリッチ
カンパニー

4. 代 理 人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号
静光虎ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁理士 (6579) 青 木 朗 (外3名) 之青弁
印朗士

5. 補正命令の日付

平成2年5月29日 (発送日)

6. 補正の対象

明 細 書

7. 補正の内容

明細書の浄書 (内容に変更なし)

8. 添附書類の目録

浄 書 明 細 書

1 通

